

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015776

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02

(21)Application number : 2000-199939

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.2000

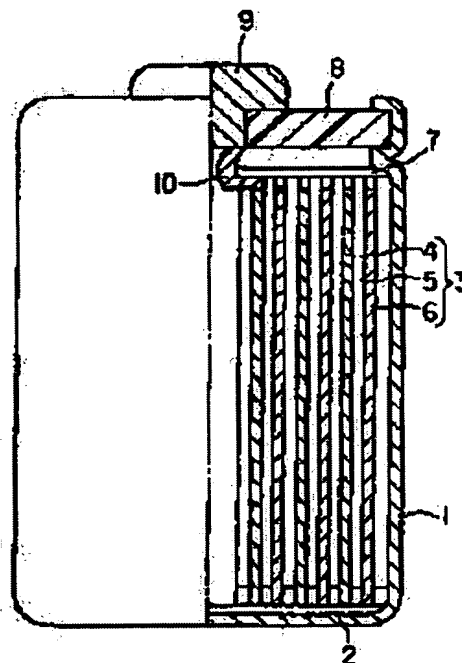
(72)Inventor : KUBO KOICHI  
KANAI HIDEYUKI  
YAMADA SHUJI  
KANDA MOTOI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary cell with high energy density having higher safety.

**SOLUTION:** The nonaqueous electrolyte secondary cell comprises a positive electrode 4 including lithium containing compound, a negative electrode 5, and a nonaqueous electrolyte, and the surface of active material particle contained in the positive electrode 4 contains lanthanoid and covered by lithium containing conductive compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-15776  
(P2002-15776A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テームコード (参考)

H 0 1 M 10/40  
4/02

H 0 1 M 10/40  
4/02

Z 5 H 0 2 9  
C 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-199939 (P2000-199939)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 久保 光一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 金井 秀之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

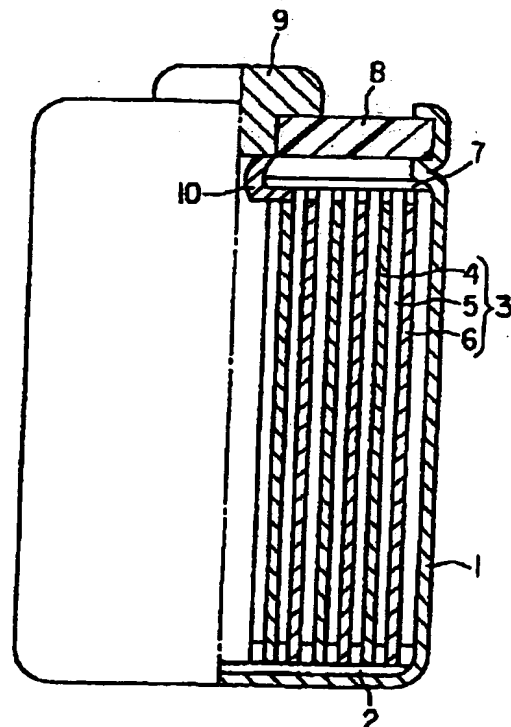
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

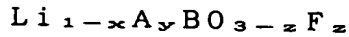
【課題】 高エネルギー密度を有する電池においてより高い安全性を有する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有化合物を含む正極4と負極5と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極4に含まれる活物質粒子の表面が所定のランタノイド元素を含有しLiを含む導電性化合物により被覆されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有化合物を含む正極と負極と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極に含まれる活物質粒子の表面が下式であらわされるペロブスカイト構造を有しかつLiを含み且つ自由電子を有する導電性化合物により被覆されている事を特徴とする非水電解液二次電池。



$$(0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 < z \leq 3)$$

(ただし、Aは1価または2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組み合わせからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、BはIVa属、Va属、VIa属、VIIa属、VIII属及びIb属の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)。

【請求項2】 前記活物質が結晶成長により形成された一次粒子またはそれ相等の隙間がなく滑らかな表面を有する粒子のみからなる事を特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記活物質の粒子間には全てカーボン系の導電剤が介在している正極を有する事を特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は活物質としてリチウム含有化合物を含む正極を備えた非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、非水電解液二次電池が注目されている。これは比較的安全な負極材料の開発の成功と非水電解液の分解電圧を高めることにより高電圧の電池を実現したことが大きな理由であろうと思われる。中でもリチウムイオンを用いた二次電池は、放電電位が特に高いため、高エネルギー密度を有する電池を実現できるものとして期待されている。このリチウムイオンを用いる非水電解液二次電池の正極には、活物質と呼ばれる遷移元素酸化物と結着剤と一般にこの活物質の導電性が不十分であるため高導電性を有する導電剤を付与してある。この導電剤には高い導電率に加え、活物質との接触によっても酸化されることのない耐酸化性が要求され、さらに活物質同士を電氣的に接触させやすくするための構造たとえば線維状にする等が要求される。

【0003】 この上記の条件にさらに軽量であることやコスト等を考慮し、従来からカーボン系のアセチレンブラック等の導電剤が用いられてきている。実際にLiCoO<sub>2</sub>を正極活物質として用いた電池においてはこの導電剤を用いて満足しうる特性が得られている。

## 【0004】

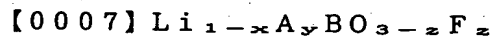
【発明が解決しようとする課題】 近年、Coの材料コストの高さからより安価な材料を用いた電池、またさらにエネルギー密度の高い電池および出力密度の高い電池が

求められている。この新規な活物質のあるものは高エネルギー密度を有するもののCo系活物質に比べ充電後の熱安定性が悪い、あるいは電子伝導性が悪いためジュール熱の発生が無視し得ない等の問題点を有することが判明してきている。このため活物質自体を改善しようとする試みに加え他の方法が求められている。

【0005】 従って、本発明の目的は、高エネルギー密度を有する電池においてより高い安全性を有する非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の非水電解液二次電池は、リチウム含有化合物を含む正極と負極と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極に含まれる活物質粒子の表面が下式に示すLiを含む導電性化合物により被覆されている事を特徴とする。



$$(0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 < z \leq 3)$$

(ただし、Aは1価または2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組み合わせからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、BはIVa属、Va属、VIa属、VIIa属、8属及びIb属の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下本発明に係る非水電解液二次電池(例えば円筒型非水電解液二次電池)を図1を参照して説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば合成樹脂不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポロプロピレン多孔質フィルムから形成されている。

【0009】 前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。次に前記正極4、前記負極6および前記非水電解液の構成について具体的に説明する。

## 1) 正極4の構成

この正極4は、活物質表面に被覆する導電剤として比抵抗が $1 \times 10^{-3}$  (Ωm) 以下の前記リチウム含有導電性化合物を用いる。

【0010】前記正極4は、例えば、活物質としてリチウム含有コバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) やリチウム含有ニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム含有マンガニウム酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) またはそれら活物質の結晶内に他の元素を添加又は部分置換したもの等を用いることができる。

【0011】またこれらの表面に被覆する導電剤としてあるいは活物質自身としてランタンリチウムニッケル複合フッ素酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Ni}(\text{O}, \text{F})_3$ ) やランタンリチウム銅フッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムバナジウムフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{V}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムマンガンフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Mn}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウム鉄フッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Fe}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムチタンフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Ti}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムクロムフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Cr}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムルテニウムフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Ru}(\text{O}, \text{F})_3$ )、ランタンリチウムイリジウムフッ化酸化物 ( $(\text{La}, \text{Li})\text{Ir}(\text{O}, \text{F})_3$ ) などのリチウム含有導電性化合物を用いることができる。

【0012】前記膜の厚さは0.3nm以上にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記膜の厚さを0.3nm未満にすると、前記活物質と前記膜の材料の相互拡散により低抵抗な膜の形成が困難である。またさらに安定に作製ができ量産性に富む範囲としてより好ましい膜厚は10nm以上の範囲である。またこれらのリチウム含有導電性化合物はリチウムイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えているためそれ自身活物質としても用いる事ができる。

【0013】この前記活物質とアセチレンブラック等のカーボン系導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより正極4が作製される。

【0014】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0015】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔等を用いることが好ましい。

## 2) 負極6の構成

この負極6としては、例えばリチウムイオンを吸蔵脱蔵する物質 (例えば炭素質物や、カルコゲン化合物) を含むもの、軽金属からなるもの等を用いることができる。中でも、リチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物又はカルコゲン化合物を含む負極は、前記二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するために好ましい。

【0016】前記リチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物としては、例えばコークス、炭素繊維、熱分解気相成長炭素質物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維又はメソフェーズ球状カーボンの焼成体などを挙げることができる。中でも、2500℃以上で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維又はメソフェーズ球状カーボンが電極容量が高くなるために好ましい。

【0017】前記炭素質物は、特に示差熱分析で700℃以上に発熱ピーク、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の(101)回折ピーク (P101) と(100)回折ピーク (P100) の強度比  $P101/P100$  が0.7~2.2の範囲にあることが好ましい。このような炭素質物を含む負極はリチウムイオンの急速な吸蔵脱蔵ができるため、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0018】前記リチウムイオンを吸蔵脱蔵するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ )、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )、セレン化ニオブ ( $\text{NbSe}_2$ ) などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物負極に用いると、前記二次電池の電圧は低下するものの前記負極の容量が増加するため、前記二次電池の容量が向上される。さらに、前記負極はリチウムイオンの拡散速度が大きいため、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0019】前記軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などを挙げることができる。リチウムイオンを吸蔵脱蔵する物質を含む負極は、例えば前記物質及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製される。

【0020】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

## 3) 非水電解液の構成

この非水電解液としては、非水溶媒に電解質 (リチウム塩) を溶解させたものが用いられる。

【0021】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネート、例えばジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート、ジメトキシエタン (DME) やジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン (THF) や2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) などの環状エーテルやクラウンエーテル、γ-ブチロラクトン (γ-BL) など

どの脂肪酸エステル、アセトニトリル (AN) などの窒素化合物、スルホラン (SL) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの硫黄化合物を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。中でも、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも一種からなるものや、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも一種とDMC、EMC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも一種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。また負極に前記リチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物を含むものを用いる場合に、前記負極を備えた二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCと $\gamma$ -BL、ECとPCとEMC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとEMC、PCとDMC、PCとDEC、ECとDECからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

【0022】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ヒストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) などのリチウム塩を挙げることができる。中でも  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を用いると導電性や安全性が向上されるために好ましい。前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.1モル/l~3.0モル/lの範囲にすることが好ましい。

【0023】以上説明したようなリチウム含有導電性化合物を正極活物質表面に被覆した正極を二次電池に組み込むことによって、高容量化された二次電池においても、高い安全性を実現することができる。実際に、表1に示すように本発明に係る二次電池は、充電後の釘さし試験において電極の発熱が抑制されるのに対し、本発明を採用していない従来の二次電池の電極はある温度で発熱あるいは燃焼反応が生じる。またリチウムを含有していない導電性酸化物を用いた場合に比してサイクル特性が良好である。

(実施例) 以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。なお本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなくその要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

#### (実施例1)

〈正極の作製〉正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  の粉末を念入りに粉碎し粒度分布計により適宜測定し、凝集塊が存在しなくなるまで粉碎を続ける。その後この活物質に対しモル比で1%程度の量の硝酸ランタン、硝酸リチウム、フッ化アンモニウムと硝酸銅を水に溶解し混合水溶液を作製する。この水溶液にこの活物質粉末を加え攪拌しながら加熱し溶媒を取り除く。これをさらに酸素中で

400℃に加熱し硝酸およびアンモニア成分を取り除き表面にランタンリチウム銅フッ化酸化物 ( $(\text{La}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{Cu}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.4})$ ) の薄膜を形成する。前記活物質粉末と導電剤であるアセチレンブラック粉末およびグラファイト粉末と、結着剤としてのPVDF粉末とを、適当な比率で混合しNメチル2ピロリドン溶媒中で分散し正極合剤スラリーとした。このスラリーをアルミニウム箔上に塗工し乾燥した後、圧延および裁断し正極を作製した。

10 〈負極の作製〉負極活物質と導電剤であるグラファイト粉末と結着剤のスチレンブタジエンゴムを適当な比率で混合し水を加え念入りに分散し負極合剤スラリーとしこれを銅箔上に塗工し乾燥した後、圧延及び裁断し負極を作製した。

〈非水電解液の調整〉プロピレンカーボネート及びジメトキシエタンからなる混合溶媒に電解質としての  $\text{LiPF}_6$  をその濃度が1mol/lになるように溶解させて非水電解液を調整した。

20 〈評価用電池の作製〉得られた正極、負極シートとセパレータを十分に乾燥させた後、セパレータを介して正極と負極を向かい合わせ、捲回しステンレス製の間に挿入しアルゴン雰囲気中において電解液を注入して密封して評価用電池を作製した。

(実施例2) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被覆に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ランタンリチウムバナジウムフッ化酸化物 ( $(\text{La}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})\text{V}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

30 (実施例3) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被覆に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0024】活物質表面に被覆する導電剤として、ランタンリチウムマンガンフッ化酸化物 ( $(\text{La}_{0.5}, \text{Li}_{0.5})\text{Mn}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.4})$ ) 粉末を用いた。

(実施例4) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被覆に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ランタンリチウムクロムフッ化酸化物 ( $(\text{La}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})\text{Cr}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例5) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末を用いた。

(実施例6) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  粉末を用いた。

(実施例7) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ネオジムリチウム銅フッ化酸化物 ( $(\text{Nd}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{Cu}(\text{O}_{2.6}, \text{F}_{0.4})$ ) 粉末を用いた。

(実施例8) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ネオジムリチウムバナジウムフッ化酸化物 ( $(\text{Nd}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})\text{V}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例9) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ネオジムリチウムマンガンフッ化酸化物 ( $(\text{Nd}_{0.5}, \text{Li}_{0.5})\text{Mn}(\text{O}_{2.6}, \text{F}_{0.4})$ ) 粉末を用いた。

(実施例10) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ネオジムリチウムクロムフッ化酸化物 ( $(\text{Nd}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})\text{Cr}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例11) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例7と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末を用いた。

(実施例12) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例7と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  粉末を用いた。

(実施例13) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ストロンチウムリチウム銅フッ化酸化物 ( $(\text{Sr}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{Cu}(\text{O}_{1.8}, \text{F}_{1.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例14) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ストロンチウムリチウムバナジウムフッ化酸化物 ( $(\text{Sr}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{V}(\text{O}_{1.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例15) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ストロンチウムリチウムマンガンフッ化酸化物 ( $(\text{Sr}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{Mn}(\text{O}_{2.0}, \text{F}_{1.0})$ ) 粉末を用いた。

(実施例16) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、ストロンチウムリチウムクロムフッ化酸化物 ( $(\text{Sr}_{0.8}, \text{Li}_{0.2})\text{Cr}(\text{O}_{2.8}, \text{F}_{0.2})$ ) 粉末を用いた。

(実施例17) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例13と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末を用いた。

(実施例18) 以下に示す活物質を用いた以外は、実施例13と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  粉末を用いた。

(比較例1) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粉末を用いた。

(比較例2) 正極活物質の表面被服を実施しなかった以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

(比較例3) 正極活物質として100 $\mu$ 程度の凝集塊を含むものを用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

(比較例4) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0025】活物質表面に被覆する導電剤として、ニッケル酸ランタン ( $\text{LaNiO}_3$ ) 粉末を用いた。

(比較例5) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被覆に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0026】活物質表面に被覆する導電剤として、マンガン酸ランタンストロンチウム ( $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ ) 粉末を用いた。

(比較例6) 以下に示す導電剤を正極活物質の表面被覆に用いた以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0027】活物質表面に被覆する導電剤として、クロム酸ストロンチウム ( $\text{SrCrO}_3$ ) 粉末を用いた。

【0028】得られた実施例1及び比較例6の電池に充電を電流値0.5Cで4.4Vに達した後、電圧を維持するように電流を流し続け全充電時間が5時間になったら電流を停止する。実施例6, 12, 18については充電を電流値0.5Cで4.6Vに達した後、電圧を維持するように電流を流し続け全充電時間が5時間になったら電流を停止する。その後電池の熱安定性を次のようにして測定を行う。前記の充電処理を行った電池に速やかに熱電対を貼り付け電池の側面から釘をさし電池の温度

の時間的変化を測定し、その発熱ピーク温度を測定した。また同時に同様の条件で作製した他の電池を用い充放電サイクル特性も測定した。それらの結果を下記表1、表2に示した。

【0029】表1、表2から明らかなように実施例1～18及び比較例4～6の電極は発熱ピーク温度が低いことがわかる。

【0030】しかしながら比較例1～3の電極は導電剤の電導度が不足するためまた比較例4～6の電極はリチ\*

\*ウムイオンの伝導度が不足するためいずれも実施例の電極に比しサイクル特性が劣ることがわかる。また比較例2の電極は発火は免れたものの到達温度が高くガス噴出を生じ好ましくない。比較例3の電極は発熱ピーク温度が高すぎたため電池が発火したと思われる。

【0031】総合判断の結果、実施例のいずれも比較例に比べ優れていると判断された。

【表1】

実施例	活物質	導電剤	発熱ピーク温度	サイクル特性 (維持率%/100 サイクル)	総合判断
実施例 1	LiCoO <sub>2</sub>	(La0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	85℃	94	◎
実施例 2	LiCoO <sub>2</sub>	(La0.4,Li0.6)V(O2.8,F0.2)	90℃	93	◎
実施例 3	LiCoO <sub>2</sub>	(La0.5,Li0.5)Mn(O2.6,F0.4)	90℃	91	◎
実施例 4	LiCoO <sub>2</sub>	(La0.4,Li0.6)Cr(O2.8,F0.2)	85℃	91	◎
実施例 5	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(La0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	95℃	93	◎
実施例 6	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	(La0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	105℃	92	◎
実施例 7	LiCoO <sub>2</sub>	(Nd0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	85℃	94	◎
実施例 8	LiCoO <sub>2</sub>	(Nd0.4,Li0.6)V(O2.8,F0.2)	90℃	93	◎
実施例 9	LiCoO <sub>2</sub>	(Nd0.5,Li0.5)Mn(O2.6,F0.4)	90℃	91	◎
実施例 10	LiCoO <sub>2</sub>	(Nd0.4,Li0.6)Cr(O2.8,F0.2)	85℃	91	◎
実施例 11	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Nd0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	95℃	93	◎
実施例 12	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	(Nd0.8,Li0.2)Cu(O2.6,F0.4)	105℃	92	◎
実施例 13	LiCoO <sub>2</sub>	(Sr0.8,Li0.2)Cu(O1.8,F1.2)	85℃	94	◎
実施例 14	LiCoO <sub>2</sub>	(Sr0.8,Li0.2)V(O1.8,F0.2)	90℃	93	◎
実施例 15	LiCoO <sub>2</sub>	(Sr0.8,Li0.2)Mn(O2.0,F1.0)	90℃	91	◎
実施例 16	LiCoO <sub>2</sub>	(Sr0.8,Li0.2)Cr(O2.8,F0.2)	85℃	91	◎
実施例 17	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Sr0.8,Li0.2)Cu(O1.8,F1.2)	95℃	93	◎
実施例 18	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	(Sr0.8,Li0.2)Cu(O1.8,F1.2)	105℃	92	◎

【表2】



比較例	活物質	導電剤	発熱ピーク温度	サイクル特性 (維持率%/100 サイクル)	総合判断
比較例 1	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	95℃	76	×
比較例 2	$\text{LiCoO}_2$	被服なし	130℃ ガス噴出	93	△
比較例 3	$\text{LiCoO}_2$	$(\text{La}, \text{Li})\text{Ni}(\text{O}, \text{F})_2$ 凝集塊あり	破裂発火	95	×
比較例 4	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LaNiO}_3$	100℃	90	○
比較例 5	$\text{LiCoO}_2$	$(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$	105℃	88	○
比較例 6	$\text{LiCoO}_2$	$\text{SrCrO}_3$	100℃	87	○

【0032】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の非水電解液二次電池によれば、導電性酸化物を活物質の表面被覆に用いることにより充電状態の電池の熱安定性をより確実なものとし、安全性の極めて高い二次電池を提供することとなる。

【図面の簡単な説明】

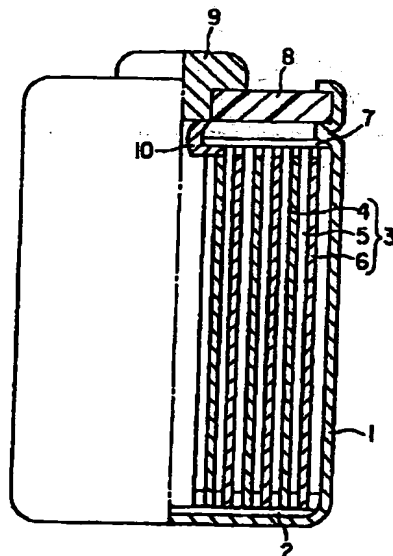
【図1】本発明に係る非水電解液二次電池を示す断面

20 図。

【符号の説明】

- 1 - - 容器、
- 3 - - 電極群、
- 4 - - 正極、
- 5 - - 負極、
- 6 - - セパレータ、
- 8 - - 封口板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 修司  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72)発明者 神田 基  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL04 AL06 AL07  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ14 DJ08 DJ16 EJ04  
EJ05 HJ02  
5H050 AA15 BA17 CA08 CB05 CB07  
CB08 DA02 DA10 EA08 EA12  
FA17 HA02